

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-114991

(43)Date of publication of application : 15.04.1992

(51)Int.Cl. C30B 11/04
C30B 13/08
C30B 15/02
C30B 29/40
// H01L 21/208

(21)Application number : 02-233687

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 04.09.1990

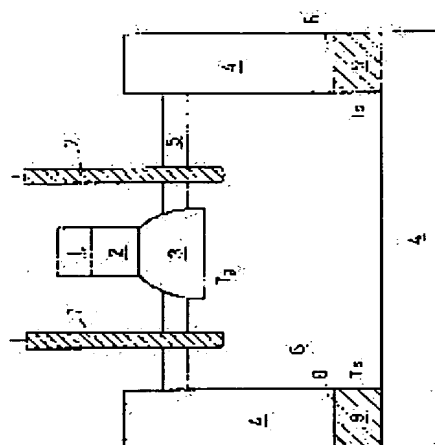
(72)Inventor : NAKAJIMA KAZUO

(54) METHOD FOR GROWING CRYSTAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To grow a mixed crystal having an arbitrary composition on a seed crystal by bringing a melt consisting of three or more components into contact with a seed crystal consisting of one or more component, lowering the temperature and feeding a source material to the resultant mixed crystal.

CONSTITUTION: A crucible 4 housing a melt 6 consisting of three or more components therein is arranged on a housing chamber 8 in which a source material is housed. Then the material 9 is used as either one electrode and alternating current or direct current is sent between the above-mentioned electrode and electrode 7 brought into contact with the surface of the melt 6 and the melt 6 on the circumference of the material 9 is heated and then solid-liquid interface temperature of seed crystal 1 mounted in crystal-pulling up device arranged in the center of the surface of the melt 6 and the melt 6 is lowered to grow a mixed crystal layer 2 having a composition gradient on the seed crystal 1 and then the source material 9 is fed while keeping the solid-liquid interface temperature constant to grow a mixed crystal 3 having a specific composition on the crystal 2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平4-114991

⑫ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)4月15日

C 30 B 11/04
13/08
15/02
28/40501 A
501 C
501 Z
P
Z8924-4G
8924-4G
8924-4G
7158-4G
7158-4G
7158-4G
7353-4M
7353-4M

H 01 L 21/208

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全8頁)

⑭ 発明の名称 結晶成長方法

⑮ 特 願 平2-233687

⑯ 出 願 平2(1990)9月4日

⑰ 発 明 者 中 嶋 一 雄 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社 内

⑱ 出 願 人 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

⑲ 代 理 人 弁理士 井 桁 貞一 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

結晶成長方法

2. 特許請求の範囲

(1). 3元系以上の融液に、1元系以上の種結晶を接触させ、固液界面の温度を降温させることによって、種結晶上に組成勾配を持った混晶結晶層を成長する工程と、

前記固液界面の温度を一定に保ちながら、不足するソース材料を供給することによって、前記組成勾配層上に一定組成の混晶結晶を成長する工程と

を含む結晶成長方法。

(2). 請求項1記載の結晶成長方法であって、前記種結晶上に成長する前記組成勾配結晶の初期組成は、ほぼ前記種結晶の組成に等しい結晶成長方法。

(3). 請求項1ないし2記載の結晶成長方法であって、前記不足するソース材料の供給は、前記融

液と接触させてソース材料を配置し、前記ソース材料を通して電流を流すことによって行なう結晶成長方法。

(4). 請求項3記載の結晶成長方法であって、前記ソース材料の温度は前記固液界面の温度よりも高く設定される結晶成長方法。

(5). 請求項3ないし4記載の結晶成長方法であって、前記固液界面近傍の融液に於いて電極が配置され、前記ソース材料が降着とされる結晶成長方法。

3. 発明の詳細な説明

〔概要〕

本発明は、2種以上の物質の混合物の組成を有する混晶の結晶成長に関し、

1または2元系結晶を種結晶とし、目的の組成を持った混晶結晶を成長する結晶成長方法を提供することを目的とし、

3元系以上の融液に、1元系以上の種結晶を接触させ、固液界面の温度を降温させることによ

特願平 4-114991(2)

て、種結晶上に組成勾配を持った液晶結晶層を成長する工程と、前記固液界面の温度を一定に保ちながら、不足するソース材料を補給することによって、前記組成勾配層上に一定組成の液晶結晶を成長する工程とを含むように構成する。

【産業上の利用分野】

本発明は結晶成長に関し、特に2種以上の物質の混合物の組成を有する液晶の結晶成長に関する。

純粋な元素ないし化合物の結晶は、それぞれ固有の電気的性質、光学的性質等を有する。電気的デバイス、光学的デバイスの設計の観点からは、これら純粋物質の結晶ではなく、2種以上の純粋物質の結晶の中間的な性質が望まれることがある。2種以上の物質の液晶は、このような要求に応えるものである。

光半導体デバイス、高圧半導体デバイスにおいては、特に化合物半導体の液晶が望まれることが多い。

- 3 -

晶結晶から新たな種結晶を切出す。切出した種結晶上に、さらに格子定数を少しずらせた液晶を成長し、成長した液晶結晶から再び種結晶を切出す。このような手順を繰返すことによって、任意の液晶バルク結晶を成長する。

また、成長しようとする液晶結晶の格子定数が純粋化合物結晶の格子定数と近ければ、化合物結晶の上に直接目的組成の液晶結晶を成長してもよい。

【発明が解決しようとする課題】

以上説明した従来の技術によれば、純粋物質の化合物結晶の上には、限られた組成の液晶しか成長できず、任意の組成の液晶を成長しようとする、多数の工程を繰返さなければならなかった。

本発明の目的は、純粋物質の結晶を種結晶とし、目的の組成を持った液晶結晶を成長する結晶成長方法を提供することである。

- 5 -

【従来の技術】

Ⅲ族元素とⅤ族元素の化合物であるGaAs、InP等のⅢ-Ⅴ族化合物半導体は、優れた半導体材料であり、ほとんど任意の組成で液晶を作ることができる。

しかしながら、通常人手でできる結晶基板は、GaAs、InP等の純粋な化合物の結晶であり、その上に格子定数が大きく異なる結晶を成長することは極めて難しい。

液晶半導体の適用範囲を広げるためには、格子定数を自由に制御した基板の開発が要求される。このためには、3元素以上の均一組成を有する液晶バルク結晶を成長する技術が望まれる。このような液晶の格子定数は、純粋な化合物の格子定数とは一般的に異なるため、通常の化合物半導体の基板では不十分である。そこで、液晶のバルク結晶が望まれる。

液晶バルク結晶を成長する技術の1つは、何らかの純粋物質である化合物半導体結晶の上に、少し格子定数をずらせた液晶を成長し、成長した液晶

- 4 -

【課題を解決するための手段】

第1図(A)～(B)は、本発明の原理説明図である。

第1図(A)は、種結晶1の上に、組成勾配を有する液晶結晶2が成長された後、一定組成の液晶結晶3が成長されている。

組成勾配液晶結晶2は、第1図(B)の相図に示すように、一定の組成 x_0 を有する融液を準備し、固化が始まる温度 T_1 から T_2 まで昇温することにより、組成 x_1 から組成 x_2 まで変化する組成勾配液晶結晶を成長させる。組成 x_0 は固化する液晶の組成 x_1 がターミナル物質($x=1$)と所定範囲内で近いように選ぶ。最終温度 T_2 は得られる固相の組成 x_2 が所望の組成と所定範囲内で近いように選ぶ。

次に第1図(C)に示すように、融液に組成勾配液晶結晶を接触させた状態で、固相と液相との界面である固液界面の温度を、ほぼ一定温度 T_2 に保ち、不足するソース材料を補給しつつ、結晶成長をさせることによって一定組成の液晶結晶を

- 6 -

特願平 4-114991(3)

成長させる。ソース材料は組成 x_2 の析出を進めるものであれば、必ずしも x_2 の組成でなくてもよい。

〔作用〕

純粋物質の結晶1上に、組成勾配混晶結晶2を成長させることにより、格子定数が次第に変化した結晶を得ることができる。所望の組成を得るまで成長を続ければ任意の組成の表面が得られる。

なお、組成勾配混晶結晶2内の組成勾配を種々かにかすることによって、種結晶として使用できる混晶結晶表面を得ることができる。所望の格子定数を有する表面を得た後、一定組成の混晶結晶3を成長させることにより、任意の組成を有する混晶結晶3を、純粋物質の結晶1の上に成長させることができる。

〔実施例〕

第2図を参照して、混晶系の相図を説明する。化合物BCと化合物ACとが、連続的に混晶を

形成し(A、B、Cは元素を表わす)、第2図に示すような相図を有するとする。化合物BCと化合物ACとは、純粋物質であり、この相図は準2元系とみなせる。相図中、横軸は組成 x ($A_x B_{1-x} C$ の x)を表わし、縦軸は温度を表わす。図中、上側に示される曲線 β_1 は、液相曲線を示し、下側の曲線 β_2 は固相曲線を示す。すなわち、液相曲線 β_1 よりも上の領域では、全て液体(液相)であり、固相曲線 β_2 よりも下では全て固相である。これら2つの曲線 β_1 、 β_2 の間の領域では、固相と液相とが共存する。

組成 x_1 の融液を作成し、温度を徐々に下げた場合を想定する。温度が T_1 に達すると、 T_1 を水平右方向に延ばし、固相曲線 β_2 と交わる場所での組成 x_1 の固相が析出し始める。この固相の組成 x_1 は、融液の組成 x_1 よりも高い x 値を有するので、残る融液の組成は次第に x の低いものとなる。この融液の組成変化に伴って、固化する固相の組成も次第に x の低いものに変化する。このようにして、温度 T_2 まで降温し

- 7 -

- 8 -

た際には、析出する固相の組成は x_1 から x_2 まで変化している。この時、融液の組成は、 x_1 から x_2 まで変化している。

すなわち、混晶系の融液を用い、温度を降下させることによって、次第に組成の変化する組成勾配結晶を得ることができる。

この場合、たとえば組成 x_2 の結晶を得たいと思う場合、固化する結晶の組成が x_2 に達した時、融液はそれ以上 x_2 の結晶を成長させる能力がない。すなわち、さらに温度を下げて成長を続けると組成はさらに変化してしまう。

温度を T_2 に保てば、組成は x_2 に固定されるが、融液に結晶を成長させる力が残っていないため、結晶成長は生じない。しかし新たにソース材料を補給すれば結晶成長は可能である。

上述のように組成勾配結晶を成長させた後、到達した組成において一定組成の混晶結晶を成長させるには、不足するソース材料を補給する必要がある。第2図の相図を参照して説明すると、融液の組成 x_2 から純粋物質のターミナル物質AC

までの組成の中間の組成を有する材料を融液中に供給してやれば、一定温度に保たれた固液界面において、組成 x_2 を有する結晶を成長させることができる。組成 x_2 のソース材料を補給すれば融液の組成は以後一定に保持できる。

このようなソース材料を補給する方法としては、融液に固体ソース材料を添加すること、融液に常に固体ソース材料を接触させること、融液の一部を他の部分よりも高温とし、この高温部分にソース材料を接触させること等の方法がある。

第3図は、ソース材料を補給するための1つの構成を示す。

第3図において、もつば4はその内部に融液6を収容する。また、もつばの底部には収容室8が形成されており、その内部にソース材料9が収容されている。融液6の表面には、必要に応じて液体シール材5が配置される。融液6の表面中央部に結晶引上げ装置が配置され、混晶結晶1の上に、組成勾配混晶結晶2を成長させ、さらにその上に一定組成混晶結晶3を成長させる。図示の場合、

- 9 -

- 10 -

特開平 4-114991(4)

一定組成の結晶 3 が途中まで成長された状態である。この結晶 3 の表面が固液界面を形成し、その温度 T_2 が結晶成長温度である。なお、結晶引上げ装置の周囲を囲むように電極 7 が配置されており、この電極 7 は融液 6 中に少なくとも一部埋没している。

ソース材料 9 が導電性物質である場合は、このソース材料 9 を一方の電極とし、融液表面に接触させた電極 7 を他方の電極として、その間に交流または直流の電流を通電させる。電流を流すと、ソース材料 9 に伴う抵抗を電流が流れることに起因して熱が発生し、ソース材料 9 周辺の融液 6 を加熱する。融液 6 の温度が上昇すると、ソース材料 9 の溶解度が上昇し、融液 6 中にソース材料 9 が溶解する。融液の抵抗が無視できない場合は、融液中の電流分布によっても発熱する。電流通電を停止することにより、電流に起因する発熱は停止し、ソース材料 9 の溶解も停止する。

電極 7 を陰極とし、ソース材料 9 を陽極として融液 6 を通って直流電流を通電すると、ジュール

熱による加熱の他、陰極 9 から陽極 7 に向かう電子の運動によって、溶解したソース材料原子が陽極方向に輸送され、ソース材料輸送が促進される。すなわち、交流電流による加熱の場合、ソース材料の融液 6 中の輸送は拡散のみによるが、直流電流によれば、拡散に加え電流による加速を利用することもできる。

第 2 図を参照して説明すると、温度を T_1 から T_2 まで降温させて、組成が純粋な AC から所定範囲内にある x_1 から x_2 まで変化する組成の結晶 3 を成長させた後、固液界面の温度を T_2 に保持し、たとえば化合物 AC を第 3 図に示したような電流通電装置により、供給しながら結晶成長を続けることにより、所望の同一組成 x_2 の一定組成の結晶 3 を成長させることができる。この時、ソース材料の供給により、融液の組成が変化しても、結晶化し得る融液量に変化を生じさせるだけであり、固液界面の温度が変化しなれば、成長結晶の組成は変化しない。融液中に温度勾配を形成すれば、固液界面で析出する固

- 11 -

相の量を増大させることができる。

第 4 図は、このようにして結晶上に成長させた結晶 3 を暫時的に示す図である。化合物 AC の結晶 1 の上に、組成 x が x_1 から x_2 まで変化する組成の結晶 $A_x B_{1-x} C$ が成長され、その表面上に一定の組成 y を有する $A_y B_{1-y} C$ の一定組成の結晶 3 が成長されている。

成長した一定組成の結晶 3 を切出すことによって、所望の格子定数を有する結晶基板を得ることができる。

以上のような、結晶成長により、従来のように何度も種結晶を切出して、その上に結晶成長を行なう手数も必要なく、連続して結晶バルク結晶を成長することができる。

以下、Ⅲ-V 族半導体結晶を例にとり、より具体的な実施例を説明する。

- 12 -

[$In_{0.12}Ga_{0.88}As$ 結晶バルク結晶の成長]

$In_{0.12}Ga_{0.88}As$ は、バンドギャップ波長が約 0.9 μm の結晶であり、1 μm 帯の光通信に用いるレーザ光源のポンピング用光源に適した光学結晶である。

まず、(111) B 面の GaAs 種結晶を準備し、その上に組成の結晶を成長し、続いて所望の $In_{0.12}Ga_{0.88}As$ 結晶を成長する。るつぼ内に配置するソース材料としては、GaAs を用いた、最初に準備する融液の組成は GaAs の格子定数に十分近い格子定数の結晶が GaAs 上に成長するように選ぶ。例として、

$$x_{Ga} = 0.3890$$

$$x_{In} = 0.1110$$

$$x_{As} = 0.5000$$

とした。InAs と GaAs とをターミナル物質とする相図上で、この組成の液相線上の温度 (第 2 図の T_1) は約 1200℃ である。すなわち、一旦この組成の融液を 1200℃ 以上に昇温して形成し、温度を約 1200℃ まで低下すると固化が開始す

- 13 -

- 14 -

特開平 4-114991(5)

る。

第3図に示すような筒晶成長装置を用い、上述の組成の融液を用いて融液の温度を降下させ、1200℃から結晶成長を開始させた。種結晶は、GaAs(111)B面とした。なお、種結晶は20rpmで回転しつつ、2mm/hrの速度で引上げながら、結晶成長を行なった。融液上にはB₂O₃のメルトを形成し、融液表面を保護し、外部より9気圧の圧力をかけてAsの蒸発を防止した。固液界面温度を1200℃から1100℃まで徐冷することによって、種結晶上に組成勾配結晶を成長した。固液界面温度が1100℃に達した時、温度降下を停止させて固液界面温度を一定温度に保ち、あつぽ内に設けたGaAsソース材料に通電して発熱させ、GaAsをその周辺の融液中に溶解させながら、拡散等によってソース材料を固液界面まで輸送させ、成長を行なった。一定温度に保ってからの約10時間、2mm/hrの引上げ速度で混晶バルク結晶の成長を行なった。この結晶を取出して分析したところ、組成勾配混晶結晶の組成は

In_{0.025}Ga_{0.975}AsからIn_{0.12}Ga_{0.88}Asまで変化していた。また、組成勾配混晶結晶上に成長した一定組成の混晶結晶バルクは、In_{0.12}Ga_{0.88}Asの均一な組成を有しており、約20mmの厚さがあった。この一定組成の結晶は、単結晶であり、電子デバイス用基板として十分使える良質な結晶であった。

第5図は、成長した組成勾配混晶結晶の厚さ方向の組成変化の一例を示したものである。成長は、In_{0.05}Ga_{0.95}Asの組成から始まり、In_{0.12}Ga_{0.88}As近くの組成で終っている。なお、測定はXMAで行なった。

なお、上述の場合の組成勾配混晶結晶In_xGa_{1-x}Asは、GaAs結晶上にx=0.025から成長を開始し、厚さ約25mmで、x=0.12まで変化させた。組成勾配混晶結晶中の結晶性は、単結晶であり、クラックもほとんど発生していなかった。種結晶との格子整合のためには、格子不整合が約0.35%であるx≦0.05で成長開始させることが望ましい。またこの時、x=0で

- 15 -

成長を開始させると組成勾配混晶結晶が成長できず、xの値が小さすぎると組成勾配混晶結晶の厚さを大きくしなければならないのでx≧0.01とすることが好ましい。すなわち、GaAs種結晶上に成長する組成勾配混晶結晶の成長開始時のx値は、0.01≦x≦0.05の範囲に入っていることが望ましい。

なお、InAsとGaAsとを第2元物質とする混晶結晶の成長について説明したが、同様の手順で他の混晶結晶を成長することができる。以下その例を述べる。

GaPを種結晶として、融液をGaAsとGaPの第2元系とし、ソース材料をGaPとして3元系混晶GaAs_xP_{1-x}を成長させるもの。

種結晶をGaPとし、融液をGaPとInPの第2元系として、GaPをソース材料として種結晶しつつ、3元系混晶Ga_xIn_{1-x}Pを成長させるもの。

種結晶をInPとし、融液をInAsとInPの第2元系とし、ソース材料としてInPを種結晶し、3元系

- 16 -

混晶InAs_xP_{1-x}を成長させるもの。

種結晶をGaPまたはGaAsまたはInPとし、融液をInAs、GaAs、GaP、InPの第4元系とし、ソース材料としてGaP、またはGaAs、またはInP、より好ましくは両者またはこれらの混合物を種結晶し、4元系混晶In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_yを成長させるもの。

種結晶をGaSbとし、融液をInSb-GaSbの第2元系とし、ソース材料としてGaSbを種結晶し、3元系混晶In_{1-x}Ga_xSbを成長させるもの。

GaAsを種結晶とし、融液をGaAs-GaSbの第2元系とし、ソース材料としてGaAsを種結晶し、3元系混晶GaAs_xSb_{1-x}を成長させるもの。

種結晶をInAsとし、融液をInAsとInSbの第2元系とし、ソース材料としてInAsを種結晶し、3元系混晶InAs_xSb_{1-x}を成長させるもの。

種結晶をGaAs、またはInAs、またはGaSbとし、融液をInAs、InSb、GaAs、GaSbの第4元系とし、ソース材料としてGaAs、またはInAs、またはGaSb、またはこれらの混合物を種結晶し、4元系混晶

- 17 -

-551-

- 18 -

特開平 4-114991(6)

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ を成長するもの。

種結晶を GaAs とし、融液を AlAs と、GaAs と、InGaAs の単三元系とし、ソース材料として AlAs、または GaAs、またはこれらの混合物を補給し、4元系混晶 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}$ を成長させるもの。

種結晶を GaP とし、融液を AlP と GaP と InP の単三元系とし、ソース材料として AlP または GaP またはこれらの混合物を補給し、4元系混晶 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}$ を成長させるもの。

種結晶を GaP とし、融液を AlSb と GaSb と InSb の単三元系とし、ソース材料とし、AlSb、または GaSb、またはこれらの混合物を補給し、4元系混晶 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}$ を成長させるもの。

なお、上述の II-V 族半導体に限らず、II-VI 族半導体や他の種々の半導体および金属や誘電体の結晶の混晶を成長するのに同等の方法を用いることができる。

なお、金属や誘電体のソースを用いる場合は、ソースを加熱するのにヒータを用いることもできる。

以上、実施例に沿って本発明を説明したが、本発明はこれらに制限されるものではない。たとえば、種々の変更、改良、組み合わせ等が可能なことは当業者に自明であろう。

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、純粋物質の結晶を種結晶として、その上に任意の組成を有する混晶結晶を作成することができる。

簡単な工程により、容易に目的とする混晶結晶を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図(A)～(C)は、本発明の原理説明図であり、第1図(A)は構成を示す概略図、第1図(B)は組成勾配層の成長を説明するための相図、第1図(C)は一定組成の混晶結晶成長を説明するための相図。

第2図は、拡大して示す混晶系の相図。

第3図は、結晶成長装置の概略断面図。

- 19 -

第4図は、成長結晶の概略断面図である。

第5図は、成長した組成勾配混晶結晶層内の厚さに対する組成の変化を示すグラフである。

図において、

- | | |
|---|----------|
| 1 | 種結晶 |
| 2 | 組成勾配混晶結晶 |
| 3 | 一定組成混晶結晶 |
| 4 | るつぼ |
| 5 | 液体シール材 |
| 6 | 融液 |
| 7 | 電極（陽極） |
| 8 | 収容室 |
| 9 | ソース材料 |

特許出願人 富士通株式会社

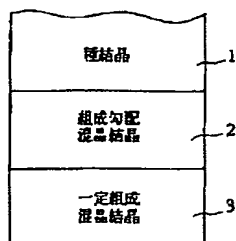
代理人 弁理士 井 新 2 名



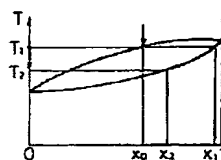
- 21 -

-552-

特開平 4-114991(7)

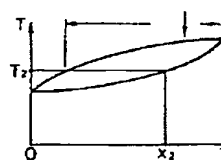


(A) 構成



(B) α, β の x

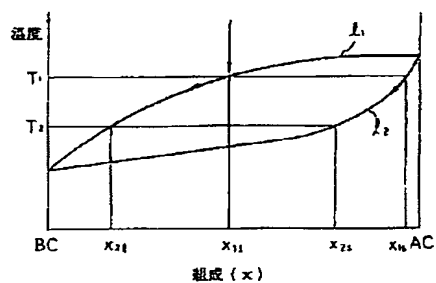
(B) 組成勾配成長



(C) α, β の x

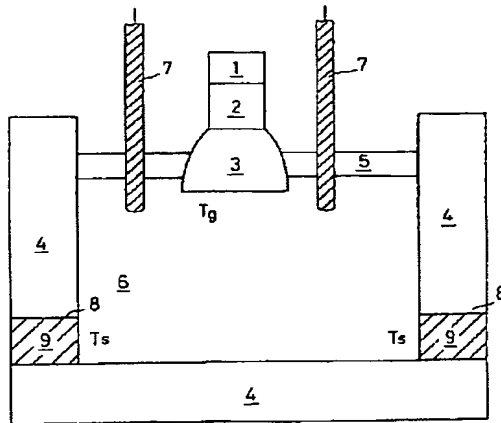
(C) 一定組成成長

本発明の原理説明図
第 1 図



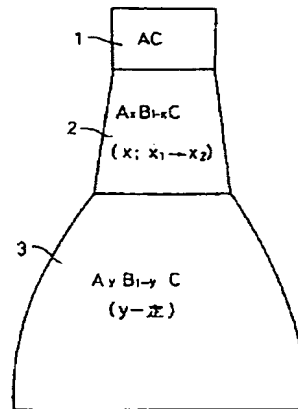
混晶系の相図
第 2 図

特開平 4-114991(8)

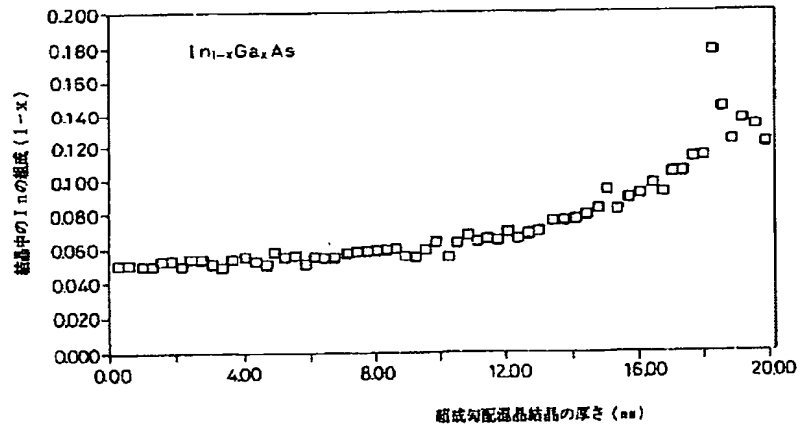


- 4: 坩埚
- 5: 液体シール材
- 6: 融液
- 7: 電極 (加熱)
- 8: 収容室
- 9: ソース材料

結晶成長装置
第 3 図



成長結晶
第 4 図



組成勾配混晶結晶層内の組成の変化
第 5 図